

含炭素アルミニウムクラスター負イオン Al_nC_2^- ($n \leq 13$) の生成と構造評価
 (東大院理¹, 京大 ESICB²) ○鶴岡和幸¹, 小安喜一郎^{1,2}, 佃達哉^{1,2}

Generation and structure characterization of
 carbon-containing aluminum cluster anion Al_nC_2^- ($n \leq 13$)
 (Sch. of Sci., The Univ. of Tokyo,¹ ESICB, Kyoto Univ.²)
 ○Kazuyuki Tsuruoka,¹ Kiichirou Koyasu,^{1,2} Tatsuya Tsukuda^{1,2}

【序】 アルミニウムの魔法数クラスター (Al_7^+ , Al_{13}^- , Al_{23}^- など) が示す特異な化学的・熱力学的安定性は、超原子モデルを用いて説明されている[1, 2]。特に、 Al_{13}^- については、超原子軌道の閉殻化による電子的要因に加えて、正二十面体構造形成による幾何的要因がその特異な安定性を決定づけている。また、ヘテロ原子をドーブした Al_{12}B [3]、 Al_{12}C [3]、 Al_{12}Si [4]、についても超原子モデルに基づいて安定性が議論されている。今回我々は、 Al_n^- とさまざまな有機分子との反応において、有機分子の種類によらず 2 個の炭素原子を含む Al_nC_2^- が選択的かつ高効率で生成されることを見出した。本研究では、新しい含炭素アルミニウムクラスターの開発を目指して、 Al_nC_2^- の幾何・電子構造を、光電子分光、および DFT 計算によって調べた。

【実験と計算】 本研究では、レーザー蒸発クラスター源、反応セル、飛行時間型質量分析器、磁気ボトル型光電子分光器で構成されている実験装置を用いた[5]。0.6–0.9 MPa の He ガス中でアルミニウムロッド (純度 99.99%) に対して Nd:YAG レーザーの第 2 高調波 (532 nm) を集光して Al_n^- を生成した。生成した Al_n^- をペンタン、アセトン、アセトニトリル、エタノール、アクリロニトリルなどの有機分子蒸気と反応させることで、含炭素アルミニウムクラスターを生成し、飛行時間型質量分析器を用いて同定した。さらに、質量選別した生成物に対して Nd:YAG レーザーの第 4 高調波 (266 nm) を照射し、磁気ボトル型光電子分光器を用いて光電子スペクトルを測定した。また、Gaussian 09 プログラムを用い、得られた生成物 Al_nC_2^- について DFT 計算による構造最適化を行った。汎関数として B3LYP を、基底関数として 6-311++G(d)を採用した。

【結果と考察】 図 1 に、 Al_n^- とペンタンの反応前後の質量スペクトルを示す。炭素原子を 1 個または 2 個含む Al_nC_m^- ($m = 1, 2$) が観測されたが、3 個以上の炭素原子を含む Al_nC_m^- ($m \geq 3$) はほとんど得られなかった。 Al_nC_2^- の強度分布には魔法数的な挙動は観測されなかった。反応させる有機分子を変えても、同様の結果が得られた。質量選別した Al_nC_2^- ($n = 5-13$) の光電子スペクトルを測定したところ、 $n = 12$ の場合を除き、Al 原子数 n が奇数の時は断熱電子親和力 (AEA) が大きく、 n が偶数の時は AEA が小さいという傾向が観測された (図 2)。この偶奇性は、 n が奇数の時に電子的に閉殻となり、 n が偶数の時に開殻となるためであると考えられる。 $n = 12$ の AEA は偶数電子系である $n = 11$ よりも大きかった。 Al_nC_2^- ($n = 1-13$) の安定構造を探索したと

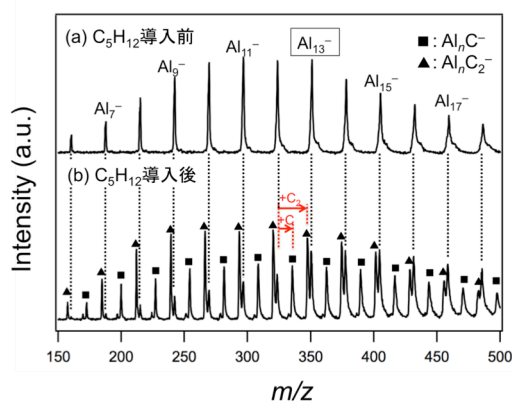


図 1. ペンタン (C_5H_{12}) の (a) 導入前および (b) 導入後の Al_n^- の質量スペクトル。

ころ、 C_2 が解離した構造よりも C_2 ユニットを保持した構造の方が安定であった。また、最安定構造のC-C間距離は1.2–1.5 Å であり、これは典型的なアルカンであるエタン C-C 間距離 (1.54 Å) より短く、C-C 間に多重結合が形成されていることを示唆している。いずれのサイズにおいても、アルミニウムから C_2 ユニットに電子移動が起きていることが示された。

構造計算によって $Al_nC_2^-$ における C_2 ユニットの位置を調べたところ、 $n \leq 10$ では C_2 が Al

ケージに内包された構造が最安定であったが、 $n = 11$ では C_2 が Al_{11} の面上にある最安定構造が得られた。 $n = 12, 13$ についてはそれぞれ3種類の構造異性体を得られた(図3, 4)。 $n = 12$ では、Al ケージに C_2 が内包された最安定構造 **12a**の他に、正二十面体型の Al_{12} ケージに C_2 が内包された構造 **12b**と、一部が欠損した正二十面体型の Al_{12} の表面に C_2 が吸着した構造 **12c**が得られた。**12a**は強固な Al-C 結合を形成することで安定化され、 C_2 への大きな電子移動によって大きな AEA 値を持つものと考えられる。一方、 $n = 13$ では、**12a–12c**に Al 原子が結合した構造に対応する異性体 **13a–13c**が得られた。特に、最安定の **13c**では、 C_2 が表面に吸着することで Al_{13} 部位において正二十面体から双五角錐柱へと構造変形が誘起されている。以上のように、 $Al_nC_2^-$ における C_2 ユニットの吸着位置が $n = 12$ から13において内部から表面にスイッチすることが明らかになった。これは、対称性の高い Al_{13} 部位の形成によるものと考えられる。

[参考文献]

- [1] Roach, P. J. *et al. Science* **2009**, 323, 492. [2] Castleman, A. W., Jr. *et al. J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 2664. [3] Kawamata, H. *et al. Chem. Phys. Lett.* **2001**, 337, 255. [4] Li, S. F.; Gong, X. G. *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 045432. [5] Watanabe, T. *et al. J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 6664.

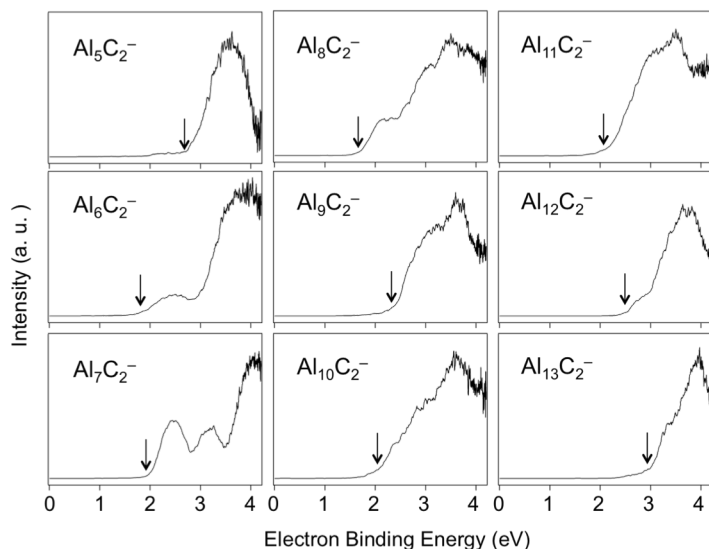
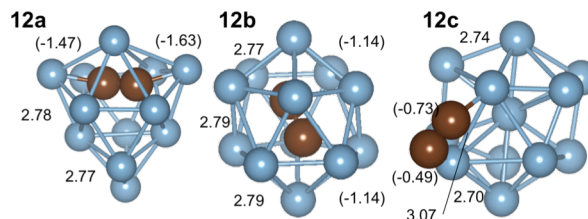
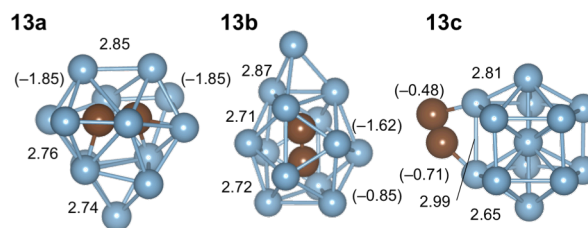


図2. $Al_nC_2^-$ ($n = 5-13$) の光電子スペクトル. 矢印は $Al_nC_2^-$ の AEA に対応している。



C-C bond (Å)	1.38	1.46	1.25
C-Al bond (Å)	2.09	2.24	1.97
ΔE (eV)	0	0.36	0.13

図3. $Al_{12}C_2^-$ の最適化構造. 青: Al、茶: Cを表す. 結合距離を Å で表し、括弧内に炭素の NBO 電荷を記した. C-Al bond は C と Al 間の最短距離を表す。



C-C bond (Å)	1.55	1.46	1.25
C-Al bond (Å)	2.14	2.17	1.98
ΔE (eV)	0.62	0.97	0

図4. $Al_{13}C_2^-$ の最適化構造. 青: Al、茶: Cを表す. 結合距離を Å で表し、括弧内に炭素の NBO 電荷を記した. C-Al bond は C と Al 間の最短距離を表す。

2E04

チオラート保護金属クラスターの表面誘起解離質量分析
 (東大院理¹, 京大 ESICB²) ○平田圭祐¹, 高野慎二郎¹, 江守宗次郎¹,
 北澤啓和^{1,2}, 山添誠司^{1,2}, 小安喜一郎^{1,2}, 佃達哉^{1,2}

Surface-Induced Dissociation Mass Spectrometry of
 Thiolate-Protected Metal Clusters

(Sch. of Sci., The Univ. of Tokyo¹, and ESICB, Kyoto Univ.²)

○Keisuke Hirata¹, Shinjiro Takano¹, Sojiro Emori¹, Hirokazu Kitazawa^{1,2}, Seiji Yamazoe^{1,2},
 Kiichirou Koyasu^{1,2}, and Tatsuya Tsukuda^{1,2}

【序】金属クラスターの表面を有機分子で保護した配位子保護金属クラスターは原子数を厳密に制御して高収量の合成が可能であり、汎用的な分析が適用できることから、構造と物性の相関を調べる上で理想的な系といえる。例えば、チオラート保護貨幣金属クラスター $M_{25}(SR)_{18}^-$ ($M = Au, Ag$) では、6つの $-SR-(M-SR-)_2-$ オリゴマーが正二十面体型の M_{13} 核を保護していることが単結晶構造解析によって明らかにされている(図1)[1]。このように、配位子保護金属クラスターは特異的な幾何構造を持つことが理解されつつあるが、幾何構造が単結晶 X 線構造解析によって明らかになった例は、これまでに単離された化合物のごく一部に過ぎない[2]。一般的に、分子を衝突励起するとその構造を反映した解離パターンを示す。そこで、我々は、解離質量分析法による配位子保護金属クラスターの幾何構造解析の可能性を検討した。励起方法として、金属結合や共有結合を解離するのに十分な内部エネルギーを与えることができる表面誘起解離 (SID) [3]を採用した。本講演では、 $Au_{25}(SR)_{18}^-$ と $Ag_{25}(SR)_{18}^-$ の SID 質量スペクトルの測定結果を中心に報告する。

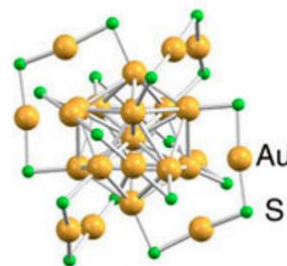


図1. $Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}^-$ の結晶構造[1].

【実験手法】既報[4,5]に従って $Au_{25}(SR)_{18}^-$ ($SR = SC_2H_4Ph, SC_2H_4Py$)、および $Ag_{25}(SPhMe_2)_{18}^-$ を化学的に合成し、その組成を吸収分光法と質量分析法によって確認した。SID 質量スペクトルの計測には、自作のタンデム飛行時間型質量分析計を用いた(図2)[6]。合成した配位子保護金属クラスターをエレクトロスプレーイオン化によって質量分析計に導入した。生成したイオンを 12.8 keV まで加速した後、折り返し電場によって減速し、折り返し電場の終端に取付けた固体表面(ステンレス表面、またはシリコン表面)に衝突させた。衝突で生じた解離物を折り返し電場によって加速し、穴開きマイクロチャンネルプレート (MCP) で検出した。衝突エネルギー E_c はイオンの初期運動エネルギー E_0 と衝突プレートに印加した電圧 V_s から(式1)のように求めることができる。

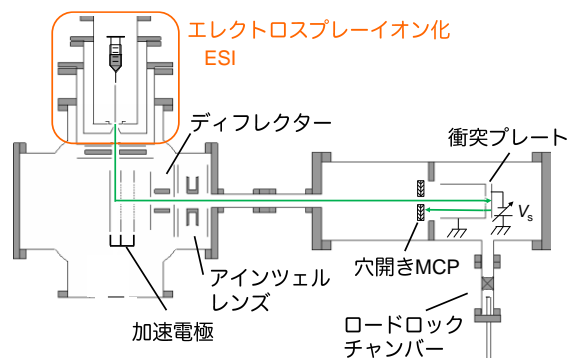


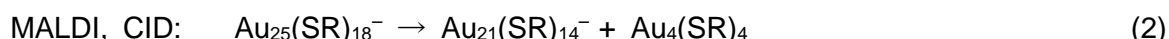
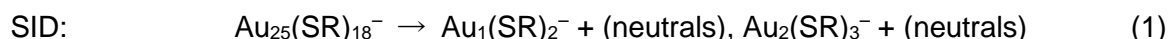
図2. 実験装置.

$$E_c = E_0 - ze|V_s| \quad (1)$$

ここで、 z はイオン価数を、 e は電気素量

を表す。 $E_c = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ keV について SID 質量スペクトルを測定した。

【結果と考察】 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}^-$ をステンレス表面に $E_c = 0.1$ keV の運動エネルギーで衝突させたときに得られた SID 質量スペクトルを図 3(a) に示す。2 種類の解離物 A1 と A2 が観測された。 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Py})_{18}^-$ の SID 質量スペクトルでも同様の解離物が得られた。解離生成物が初期運動エネルギー 0 keV で散乱されたと仮定して質量スペクトルを解析したところ、A1 と A2 はそれぞれ $\text{Au}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_2^-$ 、 $\text{Au}_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_3^-$ と帰属された (式 1)。この解離パターンは、衝突誘起解離 (CID) やマトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) での $\text{Au}_{21}(\text{SR})_{14}^-$ の解離と対照的である (式 2)。



一方、 $\text{Ag}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}^-$ の SID 質量スペクトル (図 3(b)) では、 $\text{Ag}_1(\text{SR})_2^-$ 、 $\text{Ag}_2(\text{SR})_1^-$ 、 $\text{Ag}_2(\text{SR})_2^-$ などの類似した組成の解離物が観測された。いずれの場合にも観測された解離物は、コア表面の $-\text{SR}-(\text{M}-\text{SR}-)_2$ -オリゴマー ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$) やその部分構造に相当するものと考えられる。最近、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ の EXAFS 解析によって、クラスター内部の結合のうち、 $\text{Au}-\text{S}$ 結合が $\text{Au}-\text{Au}$ 結合よりも硬いことが明らかにされた[4]。今回の結果は、表面衝突によってクラスター内の硬い結合が優先的に切断されることを示唆している。

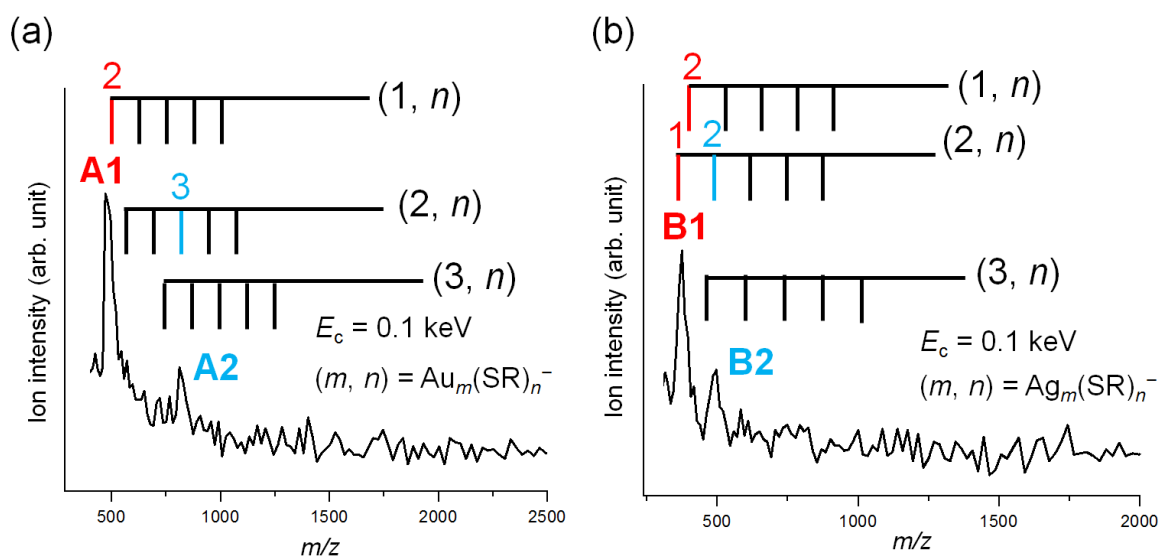


図 3. (a) $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}^-$, (b) $\text{Ag}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}^-$ の $E_c = 0.1$ keV での SID 質量スペクトル。A1、A2 は $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}^-$ 、B1、B2 は $\text{Ag}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}^-$ の表面衝突によって生じた解離生成物をそれぞれ表す。 (m, n) は $\text{M}_m(\text{SR})_n^-$ ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$) を表す。

【参考文献】

- [1] Heaven, M. W. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3754. [2] Tsukuda, T.; Häkkinen, H. *Protected Metal Clusters: From Fundamentals to Applications*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2015. [3] Terasaki, A. *et al.*, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1387. [4] Yamazoe, S. *et al.*, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10414. [5] Joshi, C. P. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11578. [6] Negishi, Y.; Nobusada, K.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5261.

精密合成された金クラスターの助触媒利用 — 高活性水分解光触媒の創製に向けて —

(東京理科大学) ○根岸雄一, 藏重亘, 石井大樹, 照井琢王, 熊澤里菜,
吉野駿, 林瑠衣

Use of precise controlled gold clusters as co-catalyst — Toward the creation of high activity water-splitting photocatalyst —

(Tokyo University of Science) ○Yuichi Negishi, Wataru Kurashige, Daiki Ishii, Takumi Terui, Rina Kumazawa, Shun Yoshino, Rui Hayashi

[研究背景]

環境問題が深刻となっている今日において、環境負荷の小さなクリーンエネルギーの開発およびその製造技術の進展が大きな課題となっている。こうした問題を解決するクリーンエネルギーの一つとして、燃やしても生成物が水のみである「水素」が注目を集めている。水分解光触媒 (Figure 1) は、水と太陽光から水素と酸素のみを生成するため、真にクリーンな水素生成材料として長年注目を集めている。こうした水分解光触媒反応を効果的に進行させるためには、光触媒表面に反応サイトとなる助触媒金属ナノ粒子を担持する必要がある (Figure 1)。高活性な水分解光触媒を創製するためには、光触媒担体を改良することに加え、助触媒が光触媒に対してどのような影響を与えるのか、その詳細を明らかにすることも重要である。私たちはこうした背景の下、原子レベルでの精密合成が可能なチオラート保護金クラスター (Au:SR) を助触媒の前駆体として用いることで、微小金クラスター助触媒と水分解活性との相関を明らかにし、高活性水分解光触媒を創製する上での設計指針を得ることを目標に研究を行っている [1-4]。本発表では、これまでに得られた研究成果について報告する。

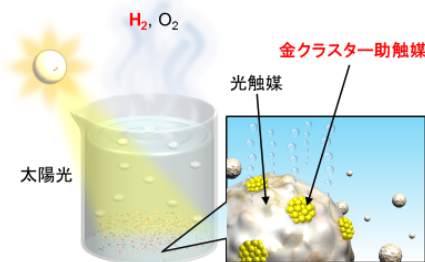


Figure 1. 水分解光触媒の模式図.

[実験]

(1) 微小金クラスターの光触媒上への精密担持と助触媒サイズが活性に与える影響の調査

液相還元法により様々なサイズのグルタチオン保護金クラスター (Au₁₀–Au₃₉) を合成し、PAGE により化学組成毎に分離した。得られた金クラスターと光触媒である BaLa₄Ti₄O₁₅ を水溶液中で攪拌することにより、金クラスターを光触媒上に吸着させた。次に、300°C で 2 時間焼成することで、金クラスターから配位子を除去し、金クラスターを光触媒上に担持させた。最後にそれぞれの光触媒の水分解活性を測定した。

(2) 水分解光触媒活性における金クラスター助触媒のサイズ効果の解明

この実験では、(1) よりも更にサイズの大きな領域における金クラスター助触媒のサイズ効果について調べた。グルタチオンでは目的のサイズのクラスターを合成することは困難であるため、配位子にフェニルエタンチオラート (SC₂H₄Ph) を用いることで、Au₂₅(SC₂H₄Ph)₁₈、Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄、Au₁₄₄(SC₂H₄Ph)₆₀、Au₃₂₉(SC₂H₄Ph)₈₄ を液相還元法により合成した。これらのクラスターに、親水性配位子である 4-メルカプト安息香酸を複数個、配位子交換反応により導入した。(1) と同様の方法で各クラスターを吸着、焼成担持させた後、得られた光触媒の水分解活性を評価した。

(3) 水分解光触媒活性向上に向けた微小金クラスターの効率的利用

(1) と (2) では、金クラスター助触媒のサイズが水分解活性に与える影響について調査している。一方で私たちは、これらの研究を通して得られた情報を基に、微小金クラスター助触媒を用いた高活性な水分解光触媒の創製も目指している。ここでは、予め BaLa₄Ti₄O₁₅ 上に酸化クロム膜を形成させた後 (Cr-BaLa₄Ti₄O₁₅)、助触媒を光触媒上に担持させることで、水分解活性の向上が観測されたので報告する。

[結果及び考察]

(1) 微小金クラスターの光触媒上への精密担持と助触媒サイズが活性に与える影響の調査

Au_n(SG)_m クラスターの光触媒上への担持は、クラスターの安定性に依存して、異なる挙動を示すことが分かった。溶液中で安定な Au_n(SG)_m (n = 10, 15, 18, 25, 39) は、焼成処理による粒径の増

大はほとんど観測されなかった (Figure 2)。一方で、不安定な $Au_n(SG)_m$ クラスタ ($n=22, 29, 33$) については、焼成処理による粒径の増大が顕著に観測された (Figure 3)。これらの結果は、金クラスターを精密に光触媒上に担持するためには、安定性の高いクラスターを前駆体に用いることが重要であることを示している。Figure 4 には、安定な金クラスターを 0.1 wt% で担持した際の水分解活性を示す。水分解活性はクラスターサイズの減少と共に増加した。このことは、助触媒の超微細化が光触媒活性を向上させることを示している。一方で、そうした助触媒サイズの超微細化は、表面に位置する金一原子あたりの活性については大きく減少させており、助触媒の微細化に伴う活性向上については、こうした活性低下を上回る効率で表面金原子数を増加させていることが主要因であることも明らかとなった[2]。

(2) 水分解光触媒活性における金クラスター助触媒のサイズ効果の解明

Figure 5 に、各光触媒の水分解活性を示す。 $Au_{329}-BaLa_4Ti_4O_{15}$ から $Au_{144}-BaLa_4Ti_4O_{15}$ にかけては、活性が 1.5 倍に増加したのに対し、 $Au_{144}-BaLa_4Ti_4O_{15}$ から $Au_{38}-BaLa_4Ti_4O_{15}$ にかけては逆に 0.87 倍となり、活性が減少した。その後、 $Au_{38}-BaLa_4Ti_4O_{15}$ から $Au_{25}-BaLa_4Ti_4O_{15}$ にかけては再び活性が 1.3 倍に増加した。(1)では、助触媒サイズの減少と共に活性は緩やかに増加しており (Figure 4)、本実験結果とは異なっている。このことから、用いる助触媒のサイズ領域に依存して、水分解活性に対する助触媒のサイズ効果は異なることが示唆された。このように活性が不連続な挙動を示した理由については、各光触媒の水素生成能や光酸素還元反応の違いが影響していることも明らかにされつつある。

(3) 水分解光触媒活性向上に向けた微小金クラスターの効率的利用

Figure 6 には、 $Au_{25}(SG)_{18}$ と $Cr-BaLa_4Ti_4O_{15}$ を用いて作成した光触媒の水分解活性を示す ($Au_{25}-Cr-BaLa_4Ti_4O_{15}$)。 $Au_{25}-Cr-BaLa_4Ti_4O_{15}$ の活性は、 $Au_{25}-BaLa_4Ti_4O_{15}$ のそれに比べて、約 6 倍以上向上した。これまでに、酸化クロム膜により金属助触媒をコーティングすることで、酸素による副反応が抑制されることが明らかにされている[5]。コーティング方法は異なるものの、本実験系にて活性の向上が観測された理由についてはこれと同様、生成した酸素による副反応が抑制されたためと推測される。

[1] Y. Negishi, *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, 320-321, 238. [2] Y. Negishi, A. Kudo, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 11214. [3] Y. Negishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 2014, 87, 375. [4] Y. Negishi, A. Kudo, *et al.*, *Nanoscale*, 2013, 5, 7188. [5] K. Maeda, K. Domen, *et al.*, *Angew. Chem.*, 2006, 118, 7970.

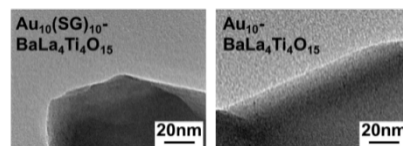


Figure 2. 焼成前(左)と焼成後(右)の TEM 画像 (Au_{10}).

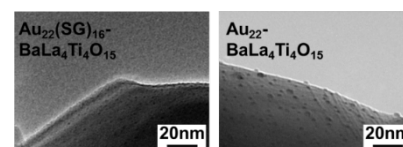


Figure 3. 焼成前(左)と焼成後(右)の TEM 画像 (Au_{22}).

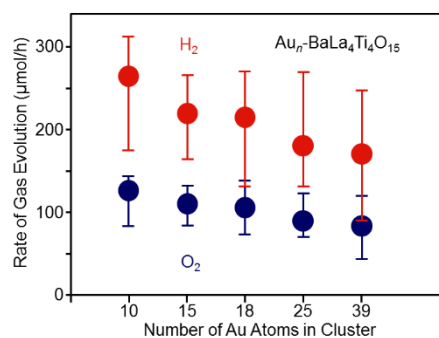


Figure 4. 活性評価.

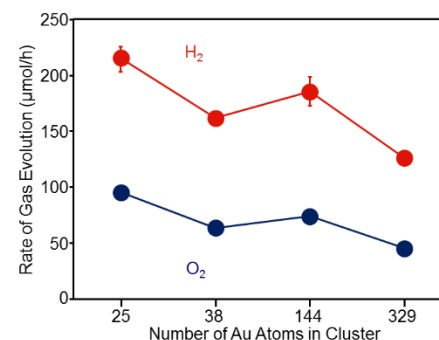


Figure 5. 活性評価.

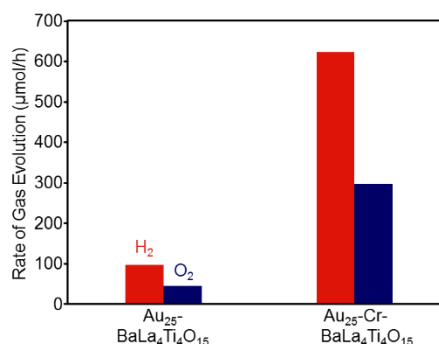


Figure 6. 活性評価.

化学修飾された超原子と超原子分子

(東大院理¹, 京大 ESICB²)○ 佃達哉^{1,2}

Chemically modified superatoms and superatomic molecules

(Sch. of Sci., The Univ. of Tokyo¹, ESICB, Kyoto Univ.²)○ Tatsuya Tsukuda^{1,2}

はじめに

これまでに、チオール、ホスフィン、アルキンなどの有機配位子によって保護された様々な金クラスターがサイズ選択的に合成され、最近ではそれらの幾何構造が単結晶 X 線構造解析によって明らかにされている[1]。例えば、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ 、 $[\text{Au}_{13}(\text{dppe})_5\text{Cl}_2]^{3+}$ 、 $[\text{Au}_{19}(\text{C}\equiv\text{CPh})_9(\text{Hdppe})_3]^{2+}$ などは、正 20 面体型の Au_{13} という共通のコアをもつ (図 1) [1]。これらの Au_{13} コアには、形式的に 8 個の価電子が閉じ込められており、希ガス原子のような閉殻の電子配置をとる。すなわち、特異的な安定性を示す配位子保護金クラスターは、表面が化学的に修飾された、電子的に閉殻の「超原子」と見なすことができる。我々は、超原子の概念に基づいた新しい周期表を構築し、さらにはそれらを基本単位とする擬似的な分子「超原子分子」の創出を目指している[2]。本講演では、この原理検証のために取り組んでいる、各々のライブラリーの拡充の現状を紹介する。

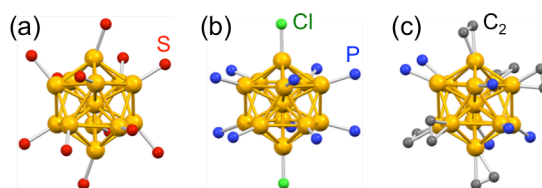


図 1. (a) $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$, (b) $[\text{Au}_{13}(\text{dppe})_5\text{Cl}_2]^{3+}$, (c) $[\text{Au}_{19}(\text{C}\equiv\text{CPh})_9(\text{Hdppe})_3]^{2+}$ に見られる金超原子 $\text{Au}_{13}^{5+}(8e)$ 構造.

超原子ライブラリーの拡充に向けて

超原子の周期表を構築するためには、20, 34, 58,..電子で閉殻となるさらにサイズの大きい金超原子や、開殻の電子配置をもつ金超原子を合成する必要がある。金超原子の電子配置を制御するために、我々は2つの方法を開発した (図 2)。

(1) 電荷制御: 配位子保護金クラスター全体の価数を制御することで、金超原子の価電子数を制御することができる。もっとも直接的な方法は、酸化還元によって電荷状態を変化させる方法である。例えば、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ を電気化学的あるいは酸素によって酸化すると、開殻超原子 $\text{Au}_{13}^{6+}(7e)$ が安定化合物として単離できる。一方、 Cl^- や NO_3^- などの負イオンが共存しない条件で合成することで、中性の配位子保護金クラスターが得られる。この場合、金超原子の価電子数は表面配位子の数と性質によって決定付けられる。例えば、 $\text{Au}(\text{dppe})(\text{Spy})$ を還元することで得られた $\text{Au}_{13}(\text{dppe})_4(\text{Spy})_4$ [3]は、形式的に9個の価電子をもつ開殻超原子 $\text{Au}_{13}^{4+}(9e)$ に相当する。

(2) ドーピング・コア変形：超原子が内部構造をもつ[4]ことを利用して、異種原子のドーピングや、コアの構造を変形させることで 8 電子系以外の超原子を合成できる。例えば、Pd など s 電子をもたない金属原子を導入した $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$ では、閉殻超原子 $\text{Pd@Au}_{12}^{6+}(6e)$ が形成される[5]。一方、超原子の形状を球状の正 20 面体から回転楕円体に変形させると P 超原子軌道の縮退が解ける[6]ため、8 電子以外で閉殻構造をとる。実際に、centered-crown 構造の $\text{PdAu}_8^{2+}(6e)$ [6]や oblate 型の $\text{Au}_8^{2+}(6e)$ [7]の合成に成功した。

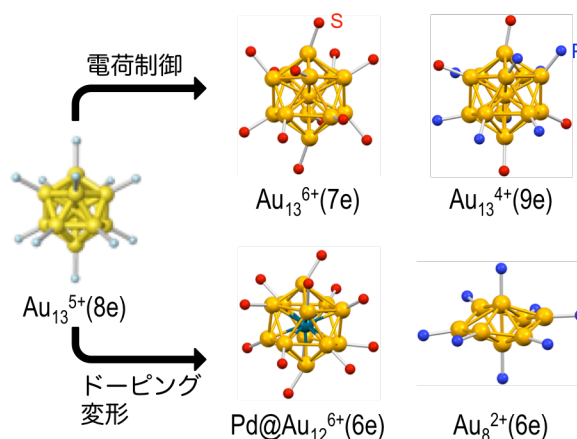


図 2. 金超原子ライブラリーの拡張。

超原子分子ライブラリーの拡充に向けて

$\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ と $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_5(\text{PR}_3)_{10}\text{Cl}_2]^{2+}$ は、それぞれ価電子数が 14 の Au_{23} コア、および 16 の Au_{25} コアをもつ。 $\text{Au}_{23}^{9+}(14e)$ コアは、ハロゲン的な電子配置の $\text{Au}_{13}^{4+}(7e)$ が面を共有して 2 つ連結した超原子分子、一方 $\text{Au}_{25}^{9+}(16e)$ コアは、希ガスの電子配置の $\text{Au}_{13}^{5+}(8e)$ が頂点を共有して 2 つ連結した超原子分子とみなすことができる (図 3) [2]。最近では、金前駆体イオンの還元速度を低下させることで、さらに高次の一次元構造をもつ金クラスターの合成[8,9]に成功した。これらの結果は、超原子を基本単位として、ナノスケールの擬似的な分子群が創出できることを示唆している。

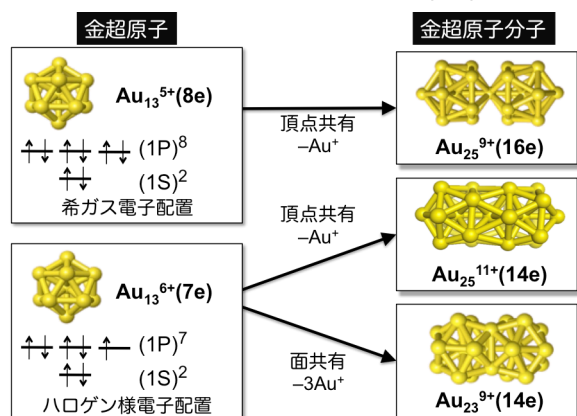


図 3. 金超原子と金超原子分子。

- [1] “*Protected Metal Clusters; From Fundamentals to Applications*”, eds. T. Tsukuda, H. Häkkinen (Elsevier, 2015).
- [2] J. Nishigaki, K. Koyasu, T. Tsukuda, *Chem. Rec.* **14**, 897–909 (2014).
- [3] S. Takano, T. Tsukuda, submitted for publication.
- [4] S. Yamazoe, S. Takano, W. Kurashige, T. Yokoyama, K. Nitta, Y. Negishi, T. Tsukuda, *Nat. Commun.* **7**, 10414 (2016).
- [5] Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Kobayashi, S. Yamazoe, N. Kojima, M. Seto, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3579–3583 (2013).
- [6] S. Matsuo, S. Takano, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *ChemElectroChem*, in press.
- [7] S. Takano, T. Tsukuda, submitted for publication.
- [8] S. Takano, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7027–7030 (2015).
- [9] R. Takahata, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8489–8491 (2014).

キラルホスフィン保護金クラスターの合成とその光学特性

(東大院理¹, 京大 ESICB²) ◦高野慎二郎,¹ 佃達哉^{1,2}Synthesis of chiral phosphine-protected gold clusters
and their optical properties(The Univ. of Tokyo,¹ ESICB, Kyoto Univ.²)◦Shinjiro Takano¹ and Tatsuya Tsukuda^{1,2}

【序】直径が数 nm を超える金ナノ粒子に光を照射するとバンド間・バンド内遷移や表面局在プラズモン共鳴が誘起されるのに対して、2 nm 以下まで微細化された金クラスターは、離散化された電子準位間の光学吸収や発光を示すことが知られている。配位子保護金属クラスターのサイズ・幾何構造・組成・表面修飾などの構造因子と光学特性の相関を解明することは、その特異性を理解する上で重要な課題である[1, 2]。金クラスター表面をキラルな配位子で修飾することによってクラスター自身の吸収波長に旋光性が誘起されることが知られている[3, 4]。この現象の起源として金属コアがキラルな幾何構造をとることや、配位子がキラルに配列することなどが理論研究等によって提案されている[5-8]。しかし、キラル配位子で保護された金属クラスターの幾何構造が実験的に決定された例はこれまで報告がなく、その起源は依然として未解明のままである。そこで本研究では、二種類のキラルなジホスフィン、1,4-bis(diphenylphosphino)-2,3-*O*-isopropylidene-2,3-butanediol (DIOP) と 2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP) (図 1) によって保護された新規な Au₁₁ クラスターと Au₈ クラスターを合成し、その幾何構造を単結晶 X 線回折法により決定した上で、それらの旋光性を評価した。

【実験】 DIOP によって保護された Au₁₁ の合成は対応する錯体 (AuCl)₂{(+)- または (-)-DIOP} を NaBH₄ により還元することで合成した。最終的に結晶化により精製することでクラスター 1-(+) と 1-(-) を得た(図 2a)。

一方、BINAP によって保護された Au₈ の合成は Au(PPh₃)(NO₃) 錯体と (+) または (-)-BINAP の共存下 *tert*-butylamine borane 錯体による還元で行った。対アニオンを PF₆ に変換したのち、結晶化により精製し、クラスター 2-(+) と 2-(-) を得た(図 2b)。

得られたクラスターは、紫外可視(UV-vis) 吸収スペクトル、円偏光二色性(CD)スペクトル、エレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS)、元素分析、単結晶 X 線回折により評価した。

【結果と考察】 単結晶 X 線構造解析、質量分析、元素分析により、1 の組成を [Au₁₁(DIOP)₄Cl₂]Cl·(solvent) と決定した。図 3 に 1-(+) の結晶構造図を示す。Au₁₁ コアの構造は、柔軟な骨格をもつアルキル鎖架橋ジホス

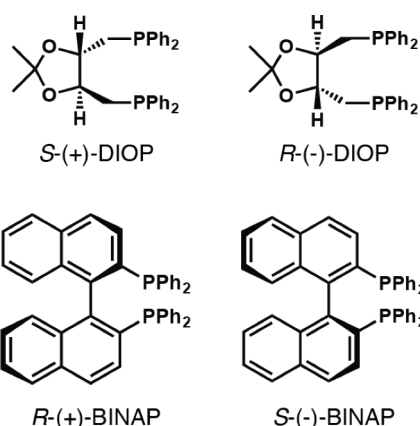


図 1. 使用したキラルジホスフィン. どちらもリン原子間は 4 炭素原子で架橋している。

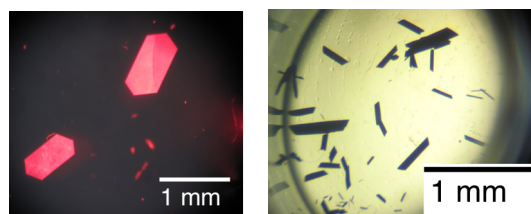


図 2. 得られた結晶の写真. (a) 1-(+), (b) 2-(+).

フィン保護の Au_{11} クラスタ[1]の構造とほとんど同一であった。ただし厳密には Au_{11} コアは配位により若干歪んでおり、クラスタ全体では1つの C_2 軸による対称を持つのみであった。また、1-(-)の結晶構造と比較した結果、それらはクラスタ全体として対掌体の関係にあった。DIOP 配位子のアセタール部位にあるメチル基と、隣接する DIOP 配位子のフェニル基の立体反発によって、配位結合の方向が影響を受けたことが、対掌体構造の形成に寄与している可能性がある。

1と同様に単結晶X線構造解析、質量分析、元素分析により2の組成を $[Au_8(BINAP)_3(PPh_3)_2](PF_6)_2 \cdot (\text{solvent})$ と決定した。図4に2-(+)の結晶構造図を示す。 Au_8 コアは bi-capped chair 構造をもち、 Au_8 コアの外縁部に3つの BINAP が配位し、頂点部分の2つの金原子にはそれぞれ1つの PPh_3 が配位している。bi-capped chair 構造の Au_8 コアは、既報の capped centered chair 構造[1]とは対照的である。この理由は、BINAP の配位により外縁部の金の平均結合距離が既報 (2.87 Å) から明らかに収縮 (2.72 Å) し、中心の金が追い出されたためであろう。また、2-(-)の構造と比較したところ、それらは1と同様にクラスタ全体として対掌体の関係にあった。

1と2の対掌体の CD スペクトルはそれぞれ鏡像の関係にあったが、2の可視域における旋光強度は1に比べて5倍以上大きかった。対掌体どうして金コアの幾何構造を比較したところ、1のほうが対掌体間の平均位置からのずれが大きいことから、コアの幾何構造が二色性の発現する直接的な原因であるとは考え難い。むしろ2の BINAP 配位子が π 電子系をもつことが関与している可能性を示している。幾何構造の情報がないものの、 $[Au_{11}(BINAP)_4Cl_2]Cl$ [4]が2と同程度の大きな旋光強度を示すことは、この仮説を支持している。

【謝辞】円偏光二色性分光器を貸して頂いた同専攻の菅裕明教授に感謝いたします。

【参考文献】

[1] Konishi, K. *Struct. Bonding (Berlin)* **2014**, 161, 49. [2] Tsukuda, T.; Häkkinen, H. *Protected Metal Clusters: From Fundamentals to Applications*; Elsevier B.V.: Amsterdam, 2015. [3] Schaaff, T. G.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2630. [4] Yanagimoto, Y.; Negishi, Y.; Fujihara, H.; Tsukuda, T. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 11611. [5] Noguez, C.; Garzón, I. L. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 757. [6] Provorse, M. R.; Aikens, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1302. [7] Sánchez-Cartillo, A.; Noguez, C.; Garzón, I. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1504. [8] Dolamic, I.; Knoppe, S.; Dass, A.; Bürgi, T. *Nat. Commun.* **2012**, 3, 798.

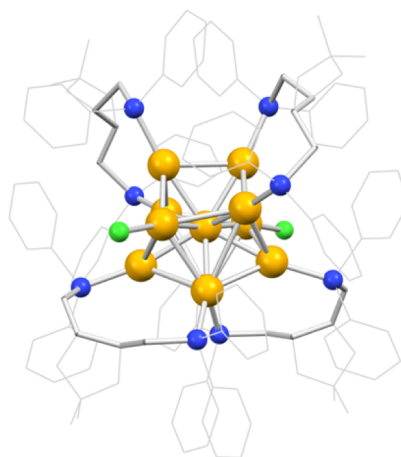


図3. 1-(+)のX線結晶構造図. 黄色, 青, 緑の球はそれぞれ金, リン, 塩素原子に対応している. 側鎖の架橋炭素部を灰色の棒, 残りの側鎖を灰色の線で表している. 水素原子は割愛した.

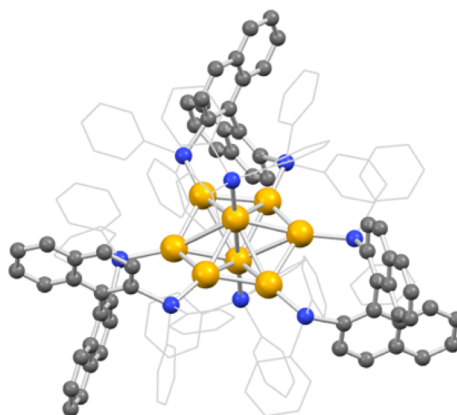


図4. 2-(+)の結晶構造図. ビナフチル部位の炭素のみ灰色の球で表しており, 他は図3と同様. PF_6 と結晶溶媒は割愛した.

高分解能分離技術に基づいたチオラート保護金属クラスターの超精密合成

(東理大院総合化学) ○新堀佳紀, 根岸雄一

Ultra-Precise Synthesis of Thiolate-Protected Metal Clusters Based on High Resolution Separation Technique

(Grad. School of Chem. Sci. and Technol., Tokyo University of Science)

○Yoshiki Niihori, and Yuichi Negishi

【背景】 粒径が 2nm 以下のクラスターは、組成を変化させるだけで様々な物性を示すことから、機能性ナノ材料の構成単位として注目されている。チオラート保護金属クラスターについての種々の物性を評価するためには、単一の組成を有するクラスターを対象にする必要がある。しかし、一般的に化学的手法によって調製された生成物中には、様々な組成を有するクラスターが混在しているため、目的物質の真の物性を評価することはできない。したがって、調製された混合物を原子 1 つレベルの分解能で高分解能分離する必要がある。私たちはこのような課題に対し、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を駆使した高分解能分離技術の開発に着手している。これまで、疎水性配位子で保護された金属クラスターに対し、クラスターのサイズ毎^[1]、電荷状態毎^[2]、二種類の配位子の組合せ毎^[3]、二種類の配位子の位置関係による位置異性体毎^[4]への高分解能分離技術を確立してきた。^[5]

一方、金クラスターの一部を銀などの他のヘテロ金属原子で合金化した合金クラスターをその組成毎に分離することは長年困難であった。また、これまで用いてきた単純な逆相クロマトグラフィー (RPC) では、極性が高すぎる親水性配位子で保護されたクラスターをサイズ毎に分離することはできない。そのため、HPLC を用いた親水性配位子保護の金クラスターの高分解能分離に関する研究は、疎水性クラスターに比べて研究例が非常に少ない。

【本研究】 本研究では、最近私たちが取り組んでいる、1) 逆相クロマトグラフィー (RPC) による疎水性配位子に保護された合金クラスターの組成毎への分離、2) 逆相イオンペアクロマトグラフィー (RP-IPC) および親水性相互作用クロマトグラフィー (HILIC) による親水性配位子であるグルタチオン (SG) に保護された金クラスターのサイズ毎への分離について最近得られた成果を紹介する。

1) RPC による合金クラスターの組成毎への分離

まずは、合金クラスターの高分解能分離について得られた結果を示す。分離の高分解能化を実現するため、移動相には粘性が低いアセトニトリルとジエチルエーテル混合溶媒を用いた。カラムはこれまでの多孔質粒子充填型カラムではなく、試料の拡散を防ぐためコアシェル型カラムと呼ばれるカラムを用いた。図 1(a) は、調製した合金クラスター $Au_{25-n}Ag_n(SR)_{18}$ 混合物の RPC で得られたクロマトグラムである。複数の明瞭なピークが観測されており、各ピークの質量スペクト

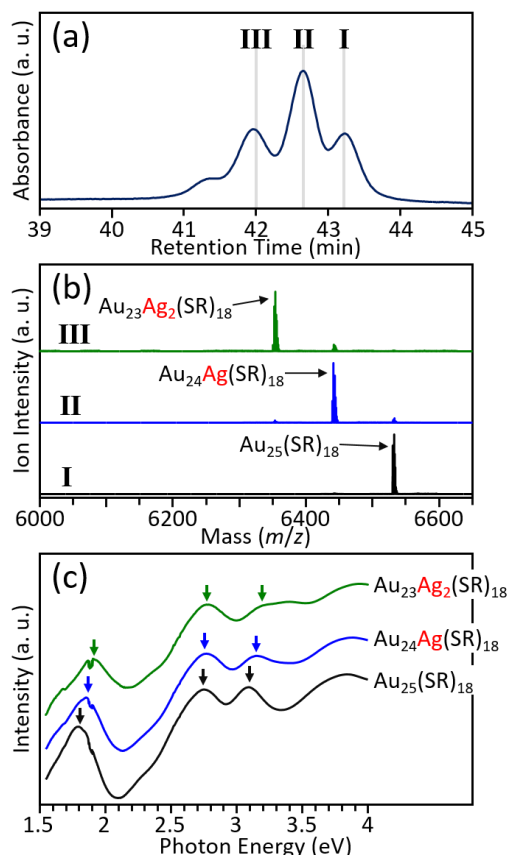


図 1. (a) 合金クラスター $Au_{25-n}Ag_n(SR)_{18}$ 混合物のクロマトグラム. (b) 分取成分の質量スペクトル, (c) 各合金クラスターの UV-Vis 吸収スペクトル.

ル中には、 $\text{Au}_{23}\text{Ag}_2(\text{SR})_{18}$, $\text{Au}_{24}\text{Ag}(\text{SR})_{18}$, $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ に帰属される単一の化学組成のクラスターの存在が確認できた(図1(b)). また、このように精密分離されたクラスターについて評価することにより、各合金クラスターの電子構造を評価することにも初めて成功した。図1(c)は各合金クラスターの紫外可視(UV-Vis)吸収スペクトルである。Ag一原子当たりがクラスターの電子構造にどの程度影響を与えるのかが明らかとなった。

2) 親水性金クラスターのサイズ毎への分離

次に、逆相イオンペアクロマトグラフィーにより得られた結果について記述する。カラムは通常の逆相カラムを用いた。移動相には $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ のメタノール溶液とリン酸緩衝液の混合溶液を用いた。この分離モードでは、クラスターのグルタチオン配位子(SG)中に含まれる COO^- と移動相に添加した $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ をイオンペア形成させることにより、各試料の疎水性を上げ、逆相カラムとの相互作用の増大を目指した。図2(a)はRP-IPCで得られた $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ 混合物のクロマトグラムである。明瞭なピークが得られ、各ピークのUV-Vis吸収スペクトルから、各サイズの金クラスターが高分解能で分離されていることが明らかとなった。

最後に、親水性相互作用クロマトグラフィーにより得られた結果を示す。カラムには親水性相互作用カラムの一つであるAmideカラムを用いた。移動相には酢酸アンモニウム緩衝液とアセトニトリルの混合溶液を用いた。この分離モードでは、極性の高い試料と同じく極性が高い固定相間での分配平衡を利用して分離を行う。図3(a)はHILICで得られた $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ 混合物のクロマトグラムである。RP-IPCと同様複数のピークが観測された。本手法では揮発性緩衝液を使用しているため、クロマトグラフと質量分析装置を直接つなげたLC/MSによるクラスターのオンライン評価が可能であると期待できる。図3(b)にLC/MSにより得られた全質量数におけるマスクロマトグラムを示す。各保持時間のピークにどのような化学組成のクラスターが存在するかを評価することが可能になった。また、本手法により、これまで観測されなかった新たな化学種を発見することにも成功した。

このように、親水性のクラスターであっても、適切な分離モードを選択することにより、HPLCでの高分解能分離が可能であることが明らかとなった。

以上のように、クラスターの高分解能分離の実現により、様々な金属クラスターを精密に取り扱い、評価することが可能となった。今後は本手法を用いることにより多種多様な金属クラスターを創生されることが期待できる。

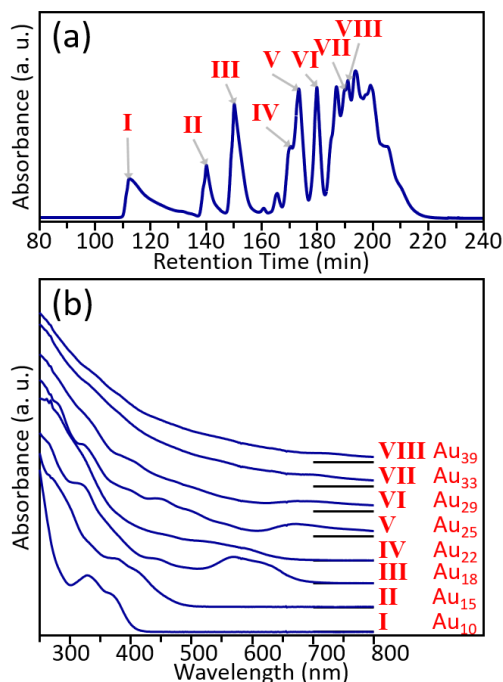


図 2. 逆相イオンペアクロマトグラフィーによる $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ の(a)クロマトグラム、(b)各ピークのUV-Vis吸収スペクトル。

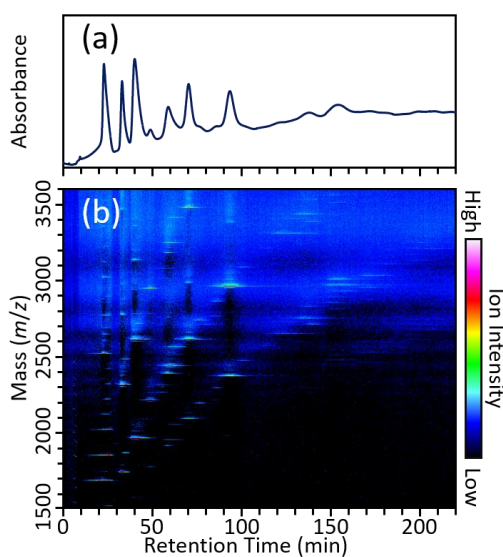


図 3. 親水性相互作用クロマトグラフィーによる $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ の(a)UV-クロマトグラム、(b)マスクロマトグラム。

- [1] Y. Negishi, T. Tsukuda, H. Häkkinen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 1206-1212, (2015).
- [2] Y. Negishi, K. Nobusada *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 6219-6225, (2011).
- [3] Y. Niihori, Y. Negishi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc. (communication)*, 135, 4946-4949, (2013).
- [4] Y. Niihori, Y. Negishi *et al.*, *ACS Nano*, 9, 9347-9356, (2015).
- [5] Y. Niihori, Y. Negishi *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys. (Perspective)*, 18, 4251-4265, (2016).

2E10

Pd1 原子置換によるホスフィン保護 Au₉ クラスターの 異性化の抑制とその起源

(東大院理¹, 京大 ESICB², JST CREST³) ○山添誠司^{1,2,3}, 松尾 翔太¹, 村松 悟¹,
高野 慎二郎¹, 佃達哉^{1,2}

Inhibition of isomerization of phosphine-protected Au₉ cluster by Pd single atom substitution and its origin

(Sch. of Sci., The Univ. of Tokyo¹, ESICB, Kyoto University², JST CREST³)

○Seiji Yamazoe^{1,2,3}, Shota Matsuo¹, Satoru Muramatsu¹, Shinjiro Takano¹,
Tatsuya Tsukuda^{1,2}

【序】特定の化学組成の配位子保護金属クラスターが示す特異な安定性は、その金属コアが希ガス様の閉殻電子配置を持つことで説明されている[1]。最近我々は、チオレート保護金クラスターには結合の堅さに階層性があり、剛直な Au-S 結合とバルクの金よりも堅い Au-Au 結合が連結した Au-SR 環状構造が部分構造として含まれることを見いだした [2]。この結果は、電子構造だけでなく、結合の堅さが配位子保護金属クラスターの幾何構造の安定性に重要な役割を果たしていることを示している。一方、金属原子どうしの結合の堅さが、クラスターの相転移や異性化などの動的な過程にどのような効果を及ぼすかについては実験的に明らかにされていない。ホスフィン保護金クラスター Au₉(PPh₃)₈³⁺ はクラウン構造 (Au₉-C, Fig. 1a) とバタフライ構造 (Au₉-B, Fig. 1a) の間で異性化を起こすことが知られている[3]が、その中心の金原子をパラジウム原子に置き換えた PdAu₈(PPh₃)₈²⁺ はクラウン構造 (PdAu₈-C, Fig. 1b) を保持することを見出した。本研究では、X 線吸収微細構造 (XAFS) によりこれらホスフィン保護金属クラスターの金属間結合の堅さを評価し、Pd 1 原子置換が金クラスターの金属間結合の堅さや構造異性化に及ぼす効果を調べた。

【実験】ホスフィン保護金属クラスター [Au₉(PPh₃)₈](NO₃)₃, Au₉(PPh₃)₈(PMo₁₂O₄₀), [PdAu₈(PPh₃)₈]Cl₂ を既報[3, 4]に従って合成し、その幾何構造を紫外可視近赤外吸収分光(UV-Vis-NIR)法, 粉末 X 線回折 (XRD)法, 単結晶 X 線回折(SC-XRD)法によって評価した。次に SPring-8 BL01B1 において試料の温度を 10–300 K の範囲で変えながら Au L₃ 殻及び Pd K 殻 XAFS スペクトルを透過法および蛍光法によって測定した。実験結果は REX2000 Ver. 2.5.9 (Rigaku)を用いて解析し、得られたデバイワラー (DW) 因子の温度依存性から、これら金属クラスターの金属-金属結合の堅さを評価した。

【結果と考察】 [Au₉(PPh₃)₈](NO₃)₃ 粉末をジクロロメタンに分散することで、金コアが Au₉-B から Au₉-C に異性化することを拡散反射及び透過 UV-Vis-NIR 法によって確認した。また、この分散液に対アニオン PMo₁₂O₄₀³⁻ を加えると Au₉-C 構造を保ったまま Au₉(PPh₃)₈(PMo₁₂O₄₀) が析出する

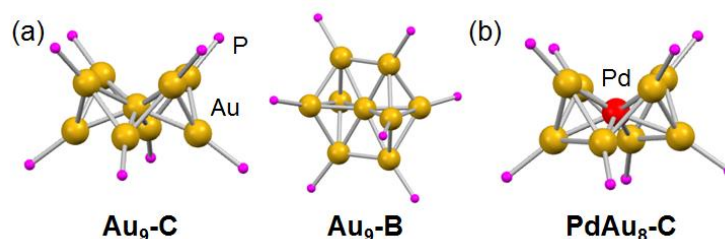


Fig.1 単結晶構造解析によって決定された (a) Au₉-C, (b) Au₉-B, (c) PdAu₈-C の幾何構造。

ことを、拡散反射 UV-Vis-NIR 法および XRD 法によって確認した[3]. これに対して, $[\text{PdAu}_8(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ をジクロロメタンに分散してもクラウン構造を維持することが報告されている[5]. また, Cl^- の存在下で $\text{PdAu}_8\text{-C}$ の分散液を蒸発乾固[4]しても異性化は起こらず, $\text{PdAu}_8\text{-C}$ のみが得られた.

次に, Fig. 1 のコア構造をもつ 3 種類の粉末試料に対して Au L_3 殻および Pd K 殻 XAFS 測定を行った. Fig. 2 には例として 10 K で測定した $\text{Au}_9\text{-B}$ の Au L_3 殻 FT-EXAFS を示す. 1.9 Å および 2.5 Å 付近に, それぞれ Au-P および Au-Au 結合に由来するピークが観察された. カーブフィッティング解析を行った結果, 長さの異なる 2 種類の Au-Au 結合 (2.697±5 および 2.830±8 Å) が含まれることがわかった. $\text{Au}_9\text{-B}$ の単結晶構造解析により, 中心の Au と表面の Au の結合 (動径方向の結合) が短く (平均結合長: 2.70 Å), 表面の Au 同士の結合 (表面方向の結合) が長い (平均結合長: 2.84 Å) ことが知られている. 従って, カーブフィッティングで得られた 2 種類の Au-Au 結合がそれぞれの結合に相当すると考えるのが妥当である. FT-EXAFS に見られる Au-Au 結合のピーク強度は測定温度が高くなるにつれて減少するが, これは 2 つの Au-Au 結合の熱振動 (DW 因子) が増加することによる. Fig. 3 には $\text{Au}_9\text{-B}$ の長さの異なる 2 種類の Au-Au 結合の DW 因子の温度依存性を示す. 結合の振動を独立な調和振動子で仮定して, 結合の堅さの指標となるアインシュタイン温度 (θ_E) を求めた. Fig. 3 より $\text{Au}_9\text{-B}$ の場合, 短い Au-Au 結合の θ_E は 157±12 K, 長い Au-Au 結合のそれは 121±15 K であり (Table 1), 短い動径方向の結合はバルクの金の Au-Au 結合 ($\theta_E=135$ K) よりも堅かった. 同様の解析を $\text{Au}_9\text{-C}$ や $\text{PdAu}_8\text{-C}$ についても行い, $\text{Au}_9\text{-B}$ と同様に動径方向の短い Au-Au(Pd)結合と表面方向の長い Au-Au 結合の θ_E を求めた (Table 1). Pd K 殻 EXAFS 解析により求めた $\text{PdAu}_8\text{-C}$ の Pd-Au 結合の θ_E は, Au L_3 殻から求めた結果と一致した (Table 1). 得られた θ_E の比較から, $\text{Au}_9\text{-B}$ 及び $\text{Au}_9\text{-C}$ ではバルクの金よりも柔らかい表面方向の Au-Au 結合が存在するが, $\text{PdAu}_8\text{-C}$ では Pd-Au 結合だけでなく表面方向の Au-Au 結合まで堅くなることが明らかになった. この結果は, Pd を 1 原子置換することで金属原子間結合が硬くなり, 熱振動の振幅が減少することが異性化の抑制につながっていることを表している.

【参考文献】 [1] Tsukuda, T, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, 85, 151. [2] Yamazoe, S. *et al.*, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 10414. [3] Konishi, K. *et al.*, *Struct. Bond* **2014**, 161, 49. [4] Matsuo, S. *et al.*, *ChemElectroChem*, in press. [5] Ito, L. N. *et al.*, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2026.

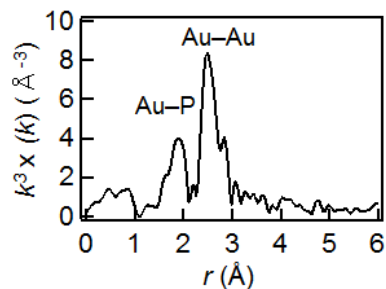


Fig.2 10 K で測定した $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$ の Au L_3 殻 FT-EXAFS スペクトル.

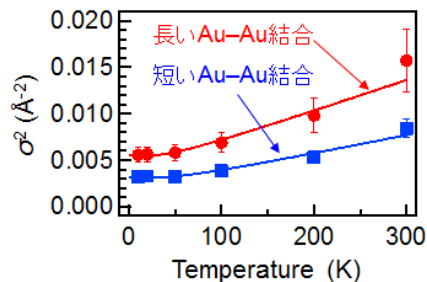


Fig.3 $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$ の各 Au-Au 結合の DW 因子の温度依存性.

Table 1 ホスフィン保護金属クラスターの θ_E

コア構造	θ_E (K)	
	短い Au-Au(Pd)	長い Au-Au
Au₉-B	157±12	121±15
Au₉-C	181±11	119±14
PdAu₈-C	219±20(Au L_3) 221±10(Pd K)	147±14